

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-320219

(43)Date of publication of application : 26.12.1989

(51)Int.Cl.

C01F 5/02

C08K 9/02

(21)Application number : 63-153552

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 23.06.1988

(72)Inventor : ISE YOTARO  
IIJIMA TOSHIO  
KASHIWASE HIROYUKI

## (54) MAGNESIUM HYDROXIDE COATED WITH SILICA AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title  $Mg(OH)_2$  useful as flame retardant for resin, etc., having excellent acid resistance, carbonation resistance and dispersibility by treating crystalline  $Mg(OH)_2$  under a specified condition to precipitate fine amorphous silica on the surface of the particles thereof.

CONSTITUTION: The fine amorphous silica is precipitated on the surface of the  $Mg(OH)_2$  particles in 0.25-2.0wt.%, expressed in terms of  $SiO_2$ , per  $1m^2/g$  BET specific surface area of the particles above-mentioned by adding  $Na_2SiO_3$  or alkoxysilanes at 80-100° C while stirring to an alkaline slurry of the crystalline  $Mg(OH)_2$  preferably having 0.7-1.3 the ratio of intensity between diffraction patterns of [001] face and [101] face by a powder X-ray diffraction method and 1-20 $m^2/g$  BET specific surface area to obtain the title  $Mg(OH)_2$  preferably having  $\leq 10wt\%$  (at room temp.) elution rate in 2mol/l aq. acetic acid.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-320219

⑤Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成1年(1989)12月26日

C 01 F 5/02

6939-4G

C 08 K 9/02

KCN

6770-4J

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑥発明の名称 シリカ被覆水酸化マグネシウム及びその製造法

②特 願 昭63-153552

②出 願 昭63(1988)6月23日

⑦発 明 者 伊 勢 陽 太 郎 東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社  
研究開発部内⑦発 明 者 飯 島 敏 夫 東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社  
研究開発部内⑦発 明 者 柏 瀬 弘 之 東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社  
研究開発部内

⑦出 願 人 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目15番1号

⑦代 理 人 弁理士 曾我 道照 外4名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

シリカ被覆水酸化マグネシウム及びその製造法

## 2. 特許請求の範囲

1. 結晶性水酸化マグネシウムの粒子表面が微細な不定形シリカで沈積されてなるシリカ被覆水酸化マグネシウム。

2. 結晶性水酸化マグネシウムの粒子表面に微細な不定形シリカを $SiO_2$ として該粒子のBET比表面積 $1m^2/g$ 当たり $0.25 \sim 2.0$ 重量%の量で沈積されてなるシリカ被覆水酸化マグネシウム。

3. シリカ被覆水酸化マグネシウムの2モル/lの酢酸水溶液の室温における結晶性水酸化マグネシウムの溶出率が10重量%以下である請求項1または2記載のシリカ被覆水酸化マグネシウム。

4. 結晶性水酸化マグネシウムは粉末X線回折法により測定した $[001]$ 面と $[101]$ 面の回折線の強度比 $[001]/[101]$ が $0.7 \sim 1.3$ の範囲にあり、且つBET比表面積が $1 \sim 20m^2/g$ 

である請求項1ないし3のいずれか1項記載のシリカ被覆水酸化マグネシウム。

5. 結晶性水酸化マグネシウムは電子顕微鏡観察に基づく1次粒子が平均粒径で $0.1 \sim 2.5 \mu m$ にあり且つ厚みと丸味を帯びた粒子からなる請求項1ないし4のいずれか1項記載のシリカ被覆水酸化マグネシウム。6. 結晶性水酸化マグネシウムのアルカリ性スラリーに温度 $80 \sim 100^\circ C$ の攪拌下で微細な不定形シリカの沈積処理を施すことを特徴とするシリカ被覆水酸化マグネシウムの製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は合成樹脂に配合して難燃化するために用いられるシリカ被覆水酸化マグネシウムに関し、特に、電線被覆用合成樹脂の難燃化剤として有用なものである。

## 〔従来の技術〕

現在、各種の合成樹脂に対する難燃化の要求はその各種の使用分野から強く望まれているが、そ

の中で無害且つ安価な難燃剤として水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物が用いられている。

しかしながら、一般に水酸化マグネシウムは微細粒子が多数アグロメレートしたものであって、これを合成樹脂に配合しても分散性が著しく悪い。

従って、通常は分散性を改善するためのオレイン酸またはステアリン酸などの高級脂肪酸またはその塩にて表面処理が施されている。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

このようにして表面処理された水酸化マグネシウムは合成樹脂に練り込まれて使用されるが、長期間にわたって空気中の水分及び炭酸ガス等の作用を受け、水酸化マグネシウムが塩基性炭酸マグネシウムないし炭酸マグネシウムに変化し、難燃剤としての機能が果たせないばかりか、成形物の表面に白い粉(チョーキング)となって表れ、美観を損ねる等の経時変化に伴う劣化が重要な問題となっている。

#### 〔課題を解決するための手段〕

質のものであれば特に限定されるものではなく、通常の六角板状結晶を有する結晶性水酸化マグネシウムから下記の特徴を有する粒子状の結晶性水酸化マグネシウムのいずれをも使用することができる。

特に、結晶性水酸化マグネシウムとしては粉末X線回折法により測定した $[001]$ 面と $[101]$ 面の回折線の強度比 $[001]/[101]$ が $0.7 \sim 1.3$ の範囲にあり、且つBET比表面積が $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ であることにより特徴付けられるものを有利に使用することができる。この結晶性水酸化マグネシウムは電子顕微鏡観察に基づく1次粒子が平均粒径で $0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ にあり且つ厚みと丸味を帯びた粒子であることから更に特徴付けられる。

六角板状の結晶構造を有する結晶性水酸化マグネシウムは例えば塩化マグネシウム水溶液に水酸化ナトリウムを添加して水熱処理することにより製造することができる。また、粒子状の結晶構造を有する結晶性水酸化マグネシウムは例えばアル

本発明に係る問題を解決することにより、水酸化マグネシウム粒子の表面をシリカで被覆することによって諸耐性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は結晶性水酸化マグネシウムの粒子表面が微細な不定形シリカで沈積されてなるシリカ被覆水酸化マグネシウムに係る。

更に、本発明は結晶性水酸化マグネシウムのアルカリ性スラリーに温度 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ の攪拌下で微細な不定形シリカの沈積処理を施すことを特徴とするシリカ被覆水酸化マグネシウムの製造法に係る。

#### 〔作 用〕

本発明のシリカ被覆水酸化マグネシウムを製造するに当たり、水酸化マグネシウム表面へのシリカ処理は水性スラリー系で行なわれ、その基本はこのスラリー系に微細な不定形シリカを析出させ、それを水酸化マグネシウム粒子の表面へ沈着被覆させることにある。

本発明の原料となる水酸化マグネシウムは結晶

カリ水溶液にマグネシウム塩水溶液を添加して得られる非常に微細な水酸化マグネシウムを所定の条件下でオートクレーブ中で加熱熟成することにより得ることができる。

原料となる結晶性水酸化マグネシウムは合成後の湿ったままのものであってもよいが、水に分散し、必要に応じてホモジナイザー等の分散機を通過させ、より良い分散状態を造ることが好ましい。水酸化マグネシウムの分散濃度は $5 \sim 20\%$ 程度が好ましく、 $10\%$ 程度が最適であるが、攪拌できる範囲ならば分散濃度は特に限定されるものではない。

シリカ源としては珪酸ナトリウム及びアルコキシシラン類が使用される。

本発明のシリカ被覆水酸化ナトリウムの製造方法としては、珪酸ナトリウムを使用する場合には以下の方法を使用することができる。

(イ)水酸化マグネシウム分散液に珪酸ナトリウム溶液を加え、次に、酸を加えてシリカを析出させる方法；

(ロ)水酸化ナトリウム分散液に珪酸ナトリウム溶液と酸の水溶液を同時に添加する方法；

(ハ)珪酸ナトリウム水溶液に酸を添加して中和した溶液を水酸化マグネシウム分散液に添加する方法；

(ニ)珪酸ナトリウム水溶液をカチオンイオン交換樹脂によって処理された活性珪酸水溶液を水酸化マグネシウム分散液に添加する方法。

アルコキシシランを使用する場合は、アルコキシシランをアルコールで希釈して水酸化マグネシウム分散液に添加すればよい。

いずれの場合においても水酸化マグネシウムのシリカ被覆処理に際して温度は80～100℃の範囲が有効である。また、添加速度はなるべくゆっくりま方が良い結果を示すが、実用的には30分ないし3時間程度の時間で添加すればよい。また、処理スラリーは少なくともアルカリ性であり、好ましくはpH8～10がよい。

以上の条件外では多孔質のゲル状シリカが析出して効果的な水酸化マグネシウムの微細な不定形

シリカによる被覆を行なうことができない。

シリカの被覆量は水酸化マグネシウムの比表面積にも関係し、水酸化マグネシウムの比表面積が小さい程シリカの量は少なくてもよく、また、単位体積当たりの比表面積が小さい程例えば球に近い粒子である程少ないシリカ量で効果的にシリカ被覆を施すことができる。実際には、水酸化マグネシウムの比表面積1 $\text{m}^2$ 当たりのシリカ量は約0.25重量%から効果が現れ、0.35重量%以上であればかなり良い結果が得られる。上限は水酸化マグネシウムの比表面積1 $\text{m}^2$ 当たり2.0重量%程度までであり、これ以上のシリカを被覆すると難燃剤としての有効成分である水酸化マグネシウムが減少することになるために好ましくない。例えば10 $\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積をもつ水酸化マグネシウムの場合には実用的にはシリカ被覆量は2.5～20重量%となる。

また、本発明のシリカ被覆水酸化マグネシウムは2モル/lの酢酸水溶液の室温における結晶性水酸化マグネシウムの溶出率が10重量%以下で

化マグネシウムを更に説明する。

#### 実施例1.

BET方による比表面積11.2 $\text{m}^2/\text{g}$ の結晶性水酸化マグネシウム188gを少量のアルカリ剤と共にミキサーを使用して5分間分散した。得られた水酸化マグネシウム分散液のpHは10.1であった。

次に、市販の3号珪酸ナトリウム41.4gに水を加えて約500 $\text{ml}$ とした。この3号珪酸ナトリウム水溶液の約50 $\text{ml}$ を前記水酸化マグネシウム分散液中に添加して攪拌しながら昇温して90℃とした。また、9.7%の硫酸64.1 $\text{ml}$ を500 $\text{ml}$ のビーカーに秤り取り、水を加えて約500 $\text{ml}$ とした。

90℃に保った水酸化マグネシウム分散液を攪拌しながら希釈3号珪酸ナトリウム水溶液と硫酸水溶液とを同じ流速で滴下する。硫酸水溶液を添加し終えるまでの時間は1時間32分であった。その後、30分間攪拌を続けて反応を完結させる。冷却後、常法により水洗、濾別、乾燥、粉碎して

あることが好ましい。この理由は微細な不定形シリカ粒子による水酸化マグネシウムの被覆が実質的になされ、使用の際の安定性が付与されるからである。

シリカ被覆を施した水酸化マグネシウムは合成樹脂への分散性をより付与するため、所望により界面活性剤あるいは水可溶性の金属石鹸等で表面処理を行なった後、常法により水洗、濾過、乾燥、粉碎して製品とする。

なお、金属石鹸としてステアリン酸塩、オレイン酸塩、パルミチン酸塩、リノール酸塩、リシノール酸塩、ラウリン酸塩、カプリル酸塩、モンタン酸塩、アラギン酸塩、ミリスチン酸塩、ペヘニン酸塩等が用いられる。

界面活性剤はアルキル基の炭素数が7～18個のモノアルキルまたはアルキル第4級アンモニウム塩、炭素数が8～18個の脂肪アミン酢酸塩、非イオン系のものが用いられる。

#### [実施例]

以下に実施例を挙げて本発明のシリカ被覆水酸

シリカ被覆水酸化マグネシウムを得、これを試料①とする。なお、このシリカ被覆水酸化マグネシウムは $1\text{ m}^2$ 当たりのシリカ量は $0.54\%$ であった。

#### 実施例 2

BET法による比表面積 $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ の結晶性水酸化マグネシウム $194\text{ g}$ を $3\text{ l}$ のビーカーに取り、水約 $2\text{ l}$ を加えて実験用ホモジナイザーを使用して $30$ 分間分散させた。次に、市販の3号珪酸ナトリウム $20.7\text{ g}$ に水を加えて約 $200\text{ ml}$ とする。この溶液を強酸性カチオン交換樹脂(アンバーライトIR-120B)に通しながら $1$ 分間約 $2\text{ ml}$ の流速で $95^\circ\text{C}$ に加温し、攪拌した水酸化マグネシウム分散液に滴下した。その後、強酸性カチオン交換樹脂に水を通してシリカ分を洗った。更に、約 $30$ 分間加熱攪拌を続けてシリカ皮膜の形成を完結させた。冷却後、常法により水洗、分別、乾燥、粉碎してシリカ被覆水酸化マグネシウムを得、これを試料②とする。なお、このシリカ被覆水酸化マグネシウムは $1\text{ m}^2$ 当たりのシリカ量は

$1932\text{ g}$ を $3\text{ l}$ のビーカーに秤り取り、攪拌しながら $95^\circ\text{C}$ に加温する。

次に、 $5.0$ 重量%の硫酸 $124.4\text{ g}$ に3号珪酸ナトリウム $41.4\text{ g}$ を約 $150\text{ ml}$ に希釈した水溶液を加えた溶液を、 $95^\circ\text{C}$ に加温した水酸化マグネシウム分散液に滴下した。滴下に要した時間は $1$ 時間 $36$ 分であった。滴下終了後、そのまま攪拌を $1$ 時間続けて皮膜の形成を完結させた。

冷却後、水洗、濾過、乾燥、粉碎してシリカ被覆水酸化マグネシウムを得、これを試料④とする。なお、このシリカ被覆水酸化マグネシウムは $1\text{ m}^2$ 当たりのシリカ量は $0.71\%$ であった。

上記実施例1～4で得られたシリカ被覆水酸化マグネシウムのシリカ皮膜の良否を以下に記載する試験方法で比較した。

#### (1)耐酸性の評価

$200\text{ ml}$ の共栓付三角フラスコに試料 $2.0\text{ g}$ を秤り取り、 $50\text{ ml}$ のメスピペットで水を加えて分散させる。次に、 $2$ モル/ $\text{l}$ の酢酸水溶液をメスピペットで $50\text{ ml}$ 加え、室温で $1$ 時間振とうする。

$0.67\%$ であった。

#### 実施例 3

BET法による比表面積 $6.8\text{ m}^2/\text{g}$ の結晶性水酸化マグネシウム $200\text{ g}$ をミキサーを使用して分散させ、ミキサーカップ等に付着した水酸化マグネシウムを洗い落として全量を約 $2\text{ l}$ とした。少量のアルカリ剤を添加したこの水酸化マグネシウム分散液を攪拌しながら $95^\circ\text{C}$ に加温し、これに $95\%$ の珪酸エチル(テトラエトキシシラン) $36.5\text{ g}$ にエチルアルコールを加えて約 $200\text{ ml}$ とした溶液を $2\text{ ml}/\text{分}$ の速度で滴下した。珪酸エチルの添加終了後、更に $45$ 分間加温、攪拌を続けて皮膜の形成を完結させた。冷却後、固液分離、乾燥、粉碎してシリカ被覆水酸化マグネシウム粉碎を得た。この試料を③とする。なお、このシリカ被覆水酸化マグネシウムは $1\text{ m}^2$ 当たりのシリカ量は $0.86\%$ であった。

#### 実施例 4

BET法による比表面積 $8.5\text{ m}^2/\text{g}$ の $9.73$ 重量%の結晶性水酸化マグネシウムスラリー

振とう速度は $300$ 回/分、振幅巾は約 $4\text{ cm}$ とする。

次に、東洋濾紙製の濾紙 $5\text{ C}$ を $2$ 枚重ねて乾式濾過し、初めの約 $15\text{ ml}$ を捨て、縫ぎの濾紙を直接または適当に分取して $\text{Mg}$ を定量し、次式によって水酸化マグネシウムの溶出率を求めて耐酸性を評価する。

$$\text{溶出率}(\%) = \frac{\text{溶出したマグネシウム量}}{\text{全マグネシウム量}} \times 100$$

得られた結果を以下の第1表に記載する。

#### (2)耐炭酸化性の評価

直径 $30\text{ mm}$ 、長さ $500\text{ mm}$ のガラス管の中央に磁製ポートに入れた試料 $2\text{ g}$ を置き、ガラス管内空気をバージュした後、炭酸ガスで充填する。

その後、管の一方の口より水中をバブルさせて出る温った炭酸ガスを約 $5\text{ ml}/\text{分}$ の速度で室温において $96$ 時間流入させた後、粉末X線回折により試料の変化を調べる。

他方、試料を $5$ 規定 $\text{HCl}$ にて分解してガスの発生の有無を調べる。

第 1 表

試験番号	耐酸性 溶出率(%)	耐炭酸化性 粉末X線回折	ガス発生の有無
①	3.64	変化せず(水酸化マグネシウム以外の回折線は全くなし)	無
②	0.80	変化せず(水酸化マグネシウム以外の回折線は全くなし)	無
③	1.86	変化せず(水酸化マグネシウム以外の回折線は全くなし)	無
④	2.52	変化せず(水酸化マグネシウム以外の回折線は全くなし)	無
①'	100(全量溶解)	変化あり(水酸化マグネシウム以外の回折線が認められる)	有
②'	100(全量溶解)	変化あり(水酸化マグネシウム以外の回折線が認められる)	有
③'	100(全量溶解)	変化あり(水酸化マグネシウム以外の回折線が認められる)	有
④'	100(全量溶解)	変化あり(水酸化マグネシウム以外の回折線が認められる)	有

第1表中、①'～④'はそれぞれ対応する未シリカ被覆品を表す。

第1表から判るように、本発明のシリカ被覆水酸化マグネシウムは耐酸性及び耐炭酸化性が著しく優れており、安定性を有するものであった。

## 〔発明の効果〕

本発明のシリカ被覆水酸化マグネシウムは耐酸性及び耐炭酸化性など外部刺激に対し優れた安定性を有す。また、分散性も良好である。

従って、合成樹脂等の難燃剤として好適に使用することができる。

また、本発明に係る方法によれば、このような安定性のあるシリカ被覆水酸化マグネシウムを工業的に有利に製造することができる。

特許出願人 日本化学工業株式会社

代理人 曾我道照

## 手続補正書

昭和63年7月25日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和63年特許願第153552号

## 2. 発明の名称

シリカ被覆水酸化マグネシウム及びその製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本化学工業株式会社

## 4. 代理人 〒100

住所 東京都千代田区丸の内二丁目4番1号  
丸の内ビルディング4階

電話・東京(216)5811〔代表〕

氏名 (5787)弁理士 曾我道照

## 5. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

(1) 明細書第6頁15行の「ナトリウム」を「マグネシウム」と補正する。

(2) 同第7頁第15行の「くりま」を「くりの」と補正する。

(3) 同10頁第12行の「9.7%の硫酸64.1ml」を「9.7重量%の硫酸64.1g」と補正する。

方式審査

